

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750156

研究課題名(和文) 超高压環境を利用したホウ素ドーピング超伝導ダイヤモンド結晶の合成

研究課題名(英文) Synthesis of boron doped diamond under high pressure environment

研究代表者

川嶋 哲也 (KAWASHIMA TETSUYA)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号：00354308

研究成果の概要(和文)：

本研究では、炭酸塩を触媒とするダイヤモンド高压合成法を新たに適用することにより、これまでに報告された圧力・温度よりも低い条件下でホウ素ドーピング超伝導ダイヤモンド結晶が再現良く合成出来ることを明らかにした。合成されたダイヤモンドの超伝導転移温度 ( $T_c$ ) は最大 10.3K を示し、この値はこれまでに報告された高压合成ダイヤモンドの超伝導転移温度の最高値である。

研究成果の概要(英文)：

In this study, we adopted the new high-pressure synthetic technique, which carbonate is used as diamond producing catalysts, and achieved to prepare the boron doped superconducting diamond crystal under lower P-T condition reported before. Our sample showed maximum superconducting transition temperature ( $T_c$ ) at 10.3 K, which is the highest  $T_c$  ever reported about high-pressure synthetic diamond.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ダイヤモンド、超伝導、高压合成

## 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは古来より宝石としてはもちろん、その高い硬度を生かした切削工具として工業的に広く利用されてきた。近年では更に、高周波素子や深紫外線 LED 等、半導体分野への応用が期待され、主に気相合成法によるダイヤモンド薄膜の合成研究が盛んである。そのような中、Ekimov らによって 2004 年に報告されたホウ素ドーピングダイヤモンドの超伝導 ( $T_c=4K$ ) は、ダイヤモンドおよび超

伝導材料の合成研究に新たな展開をもたらした。「超伝導」という新たな物性が加わったことで、ダイヤモンドは社会から最も注目される材料の 1 つへと変貌した訳である。Ekimov らが最初に報告したホウ素ドーピング超伝導ダイヤモンドの合成圧力温度条件は 8～9GPa, 2500～2800K であった。その後、同グループでは C-H-B 三元系物質や別のホウ炭化物を出発物質とした超伝導ダイヤモンドの合成実験が実施され、いくつかの実験結果が

報告されている。一方、Dubrovinskaiaらは2006年に20GPa、2700Kの圧力温度条件においてホウ素ドープ超伝導ダイヤモンドの合成( $T_c=2.4\text{K}$ )に成功している。しかしいずれのグループも得られた試料が微粒子の多結晶焼結体である関係上、詳細な結晶構造や物性およびホウ素ドープ量と超伝導特性との系統的な相関については報告していない。また高压合成実験の再現性についても大いに問題があり、試料の超伝導特性にもバラつきが大きい。一方、薄膜分野ではNIMSと早稲田大のグループによりCVD法を用いたダイヤモンド薄膜の合成実験が実施され、(111)面成長のホウ素ドープダイヤモンド薄膜試料において現時点での最高の超伝導転移温度( $T_c$ )11.4Kが達成されている。しかし薄膜試料についても、ダイヤモンド結晶中のホウ素ドープ量がほぼ同じにも関わらず成長面の違いで $T_c$ が大幅に異なるなど、ホウ素ドープ量と超伝導特性との相関については一貫性がないのが現状である。前述の成長面の違いによる $T_c$ 値の差については、結晶格子中におけるホウ素原子の結合状態の違いが影響しているとの報告があるものの、まだ不明瞭な点も多く残されている。

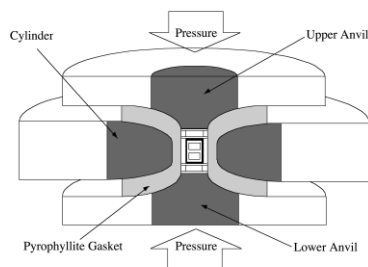
学術的な関心事の1つは、ホウ素ドープ超伝導ダイヤモンドの $T_c$ がどこまで上昇するかである。薄膜試料においては結晶中のホウ素ドープ量の増加に伴って $T_c$ 値が上昇する傾向が観察されており、前述の通り(111)面成長の薄膜試料において最大値 $T_c=11.4\text{K}$ が実現している。一方、高压合成法により得られた試料では $\max T_c=9\text{K}$ という報告もあるものの、信憑性の高い結果としては依然として $T_c=4\text{K}$ 程度に留まっている。高压合成法で合成された超伝導ダイヤモンドの $T_c$ が薄膜試料に比べて低い原因として1つ考えられるのは、合成された超伝導ダイヤモンドが全て、原料粉末のみを高压高温で処理する直接変換法によって合成されている点である。黒鉛からダイヤモンドへの直接変換反応には高い活性化エネルギーを必要とするため、数秒程度の短い反応時間ではホウ素ドープダイヤモンドの合成反応が十分に進んでいない可能性が考えられる。そこで本研究課題では、ダイヤモンド合成触媒として機能する $\text{CaCO}_3$ 等の炭酸塩(非金属触媒)を用いたダイヤモンド合成法を新たに採用する。この手法を用いたダイヤモンド合成研究は過去にNIMSにおいて実施されており、反応系に非金属触媒が共存することで黒鉛からダイヤモンドへの変換反応が大幅に促進されることが実証されている[5]。非金属触媒を反応系の中へ積極的に導入した合成手法はホウ素ドープ超伝導ダイヤモンド高压合成においては前例がなく、本研究課題で初めて実施されるものである。

## 2. 研究の目的

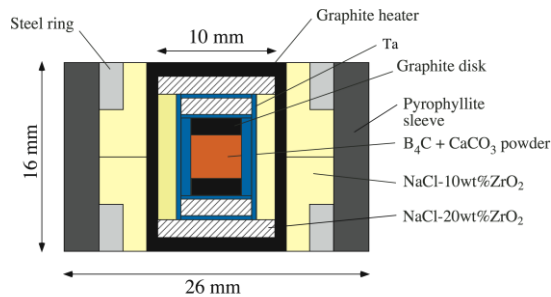
現在、ホウ素ドープ超伝導ダイヤモンドは理論・実験の両面において盛んに研究されているが、その試料合成手法に絞って見るとCVD等の気相合成法による薄膜試料が大半であり、高压合成法を用いたバルク試料の合成研究を実施している例はほとんど見られない。しかしながら、詳細な結晶構造や物性の情報を得るためには良質なバルク試料・単結晶試料の合成が必要不可欠であり、超伝導ダイヤモンド研究の今後の進展を左右する上でもこの「バルク試料・単結晶試料の合成」は早急に達成しなければならない課題である。そこで本研究では、物質・材料研究機構(NIMS)所有のフラットベルト型高压合成装置を利用してホウ素ドープ超伝導ダイヤモンドのバルク試料および大型単結晶試料の合成を目指した高压合成実験を実施する。合成試料については基本的な結晶構造解析・物性評価を行い、最終的には学術的に最も興味が持たれている「超伝導ダイヤモンド結晶中のホウ素ドープ量と超伝導特性との関係」を解明する。

## 3. 研究の方法

ホウ素ドープ超伝導ダイヤモンドの高压合成実験を実施するにあたり大きな障壁となっているのは、試料合成のために必要な圧力/温度条件が極めて高い点である。実際、Ekimovらの報告では9GPa、2500~2800Kという極めて高い圧力温度条件が必要とされている。本研究課題で使用するFB-30Hフラットベルト型高压合成装置は1985年から開発が進められた高压合成装置であり、~10GPa、~2700K程度の圧力温度を極めて安定に長時間発生することが出来る。この装置の最大の特徴は試料空間が極めて広い点であり、国内外の素材メーカーにおいては工業用の人工ダイヤモンド大量合成装置として広く使用されている。試料空間が極めて広く、かつ長時間の高压高温保持実験が可能ということで、キュービックアンビル型・マルチアンビル型等、他の研究機関が所有する高压合成装置とは異なり、ダイヤモンド大型単結晶の育成という目的達成にも適した高压合成装置であると言える。装置の概念図および試料構成をそれぞれ以下に示す。



The cross section of the flat-belt-type high pressure apparatus



The cross section of high pressure cell of FB-30H

本研究課題実施において特徴的なのは、高濃度のホウ素ドーブを実現するための出発物質（ホウ素供給源）の選択およびその合成手法である。Ekimov らはホウ炭化物である  $B_4C$  とグラファイトを積層させ、高压高温処理後の界面にダイヤモンドが合成されたと報告しているが、課題提案者はこのダイヤモンドの析出には高压実験時にガスケット（圧力媒体）として使用した炭酸カルシウム ( $CaCO_3$ ) が大きく寄与していたものと考えている。炭酸カルシウムを含む各種炭酸塩が 7.7GPa の圧力領域においてダイヤモンドの合成触媒として有効に機能することは赤石らにより 1990 年に報告されており疑う余地はない。ホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドの合成にとっても、炭酸塩をダイヤモンド合成触媒として出発物質と共存させることは有効であると考えられる。また、一般的に合成ダイヤモンドの結晶サイズは圧力下での温度保持時間によってある程度支配され、十分な試料空間が確保されていれば温度保持時間に比例して大きな結晶を得ることが可能である。Ekimov らの実験ではダイヤモンド合成時の温度保持時間が僅か数秒であり、大型結晶を得ることは到底不可能である。一方、フラットベルト型高压合成装置では諸々の条件さえ整えば 24 時間を越える温度保持実験も可能であり、ダイヤモンド結晶の大型化にとって極めて有効である。原料は各種ホウ炭化物をベースに適時選択するが、まずは  $B_4C$  と各種比率の炭酸カルシウムを均一混合した出発粉末を作製し、それを用いて 7.7GPa 領域において合成実験を実施する。合成した試料については随時、結晶構造解析および超伝導特性の評価を実施し、必要に応じて結晶中のホウ素含有量の分析を実施する。

#### 4. 研究成果

ホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドのバルク試料の合成を目指し、各種高压合成実験を実施した。 $B_4C$  に  $CaCO_3$  を一定比率 (10~80wt%) 混合した原料粉末の上下を黒鉛板で挟み、全体を Ta スリーブ内にセットした試料を 7.7GPa, 2150~2300°C の圧力温度条件下で 20~100 分処理した。その後、中心の焼結体試料を回収し生成物の同定および直流磁化率

測定を実施した。その結果、全ての合成試料においてダイヤモンドの生成が確認され、直流磁化率測定ではホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドの生成に起因すると考えられる 2 つの超伝導転移 ( $T_c(1)=2.5\sim 3.5$  K,  $T_c(2)=8.8\sim 10.3$  K) が観察された。代表的な試料の粉末 X 線回折図形と直流磁化率データをそれぞれ図 1, 2 に示す。

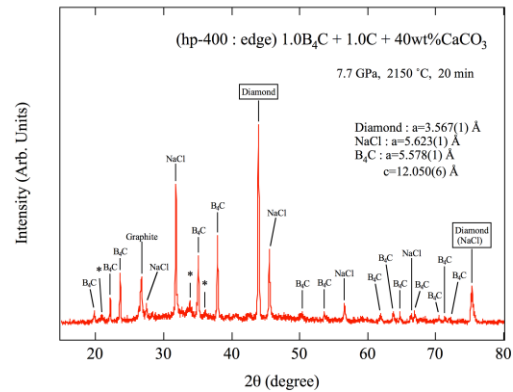


図 1 代表的な試料の粉末 X 線回折図形

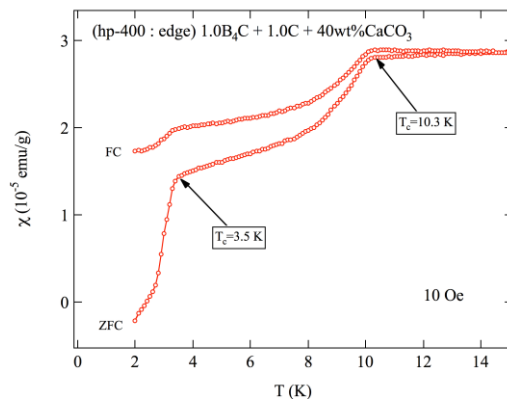


図 2 代表的な試料の直流磁化率データ

この 2 つの超伝導転移は、ホウ素ドーブダイヤモンド薄膜試料において報告されている、異なる成長面の試料におけるホウ素ドーブ量および結合状態の違いに対応した  $T_c$  の違いに類似する結果であり、また高い方の  $T_c$  値は高压合成されたホウ素ドーブダイヤモンド結晶の  $T_c$  としてはこれまでで最高のものである。しかし、出発物質の 1 つである  $B_4C$  が通常の前処理では除去出来ず、ダイヤモンド結晶が単体では回収出来ないことが判明した (図 3)。観察された 2 つの超伝導転移が間違いなくホウ素ドーブダイヤモンド由来のものであると結論づけるためにはダイヤモンド結晶の単離が必要不可欠である。そこで、合成試料を NaOH 等のアルカリと高温で融解させダイヤモンド以外の融成物を酸や水で溶解する「アルカリ融解法」を適用し、

焼結体試料からのダイヤモンド結晶の単離回収を試みた。

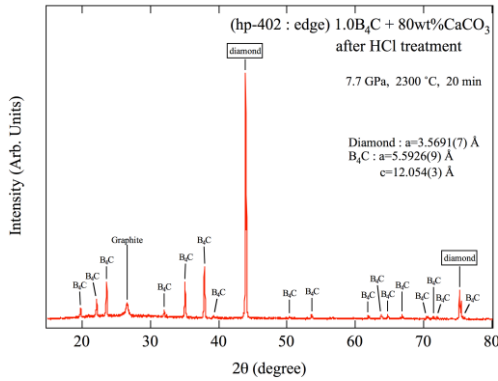


図3 酸処理後の試料の粉末X線回折図形

合成試料粉末を440～460℃の水酸化ナトリウム融液中で1～6時間処理し、室温まで冷却した後に全体を蒸留水で洗浄し残留粉末を回収した。その後、回収した試料粉末を加熱塩酸中で2～3時間処理し残留粉末を回収した。上記処理の結果、ほぼダイヤモンド単体の試料回収に成功したものの(図4)、処理後の試料の超伝導体積分率は1桁程度減少し、かつ低温側の超伝導転移が消失した(図5(a),(b))。上記の原因の1つとしては、溶液中の残留

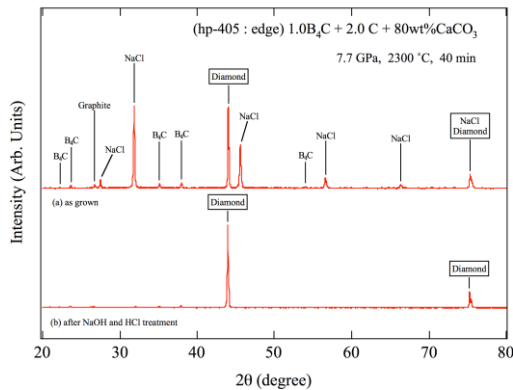


図4 アルカリ融解処理前後の粉末X線回折図形

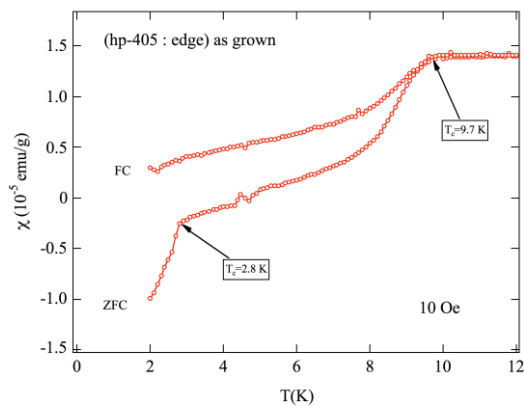


図5(a) アルカリ融解処理前の直流磁化率データ

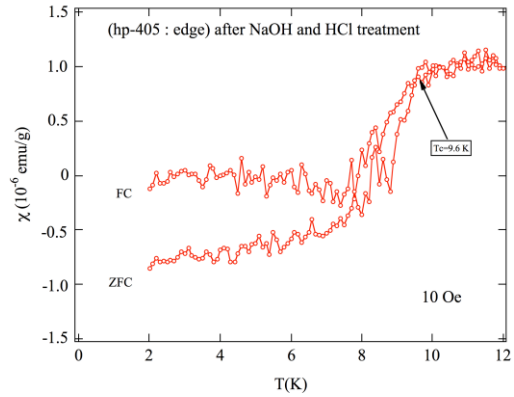


図5(b) アルカリ融解処理後の直流磁化率データ

粉末を回収する際に用いたろ紙(定量ろ紙: 5C)の保留粒子径が約 $1\mu\text{mm}$ であるため、ナノサイズのダイヤモンド結晶を分離・回収出来なかった上に、このナノダイヤモンド結晶が観察された超伝導転移の主要な担い手であったことが考えられる。よって、本研究におけるダイヤモンド結晶の単離回収手法については更なる検討・改善が必要である。

以上まとめると、本研究で炭酸塩を触媒とするダイヤモンド高压合成法を新たに適用することにより、これまでに報告された圧力・温度よりも低い条件下でホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンド結晶が再現良く合成出来ることを明らかにした。合成されたダイヤモンドの超伝導転移温度は最大  $T_c=10.3\text{K}$  を示し、この値はこれまでに報告された高压合成ダイヤモンドの超伝導転移温度の最高値である。今後の課題としては、ナノサイズのダイヤモンド微結晶の回収手法の確立、および本研究期間では実施出来なかった、詳細な物性測定に使用可能なダイヤモンド結晶の大型化が挙げられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計3件)

(1) 川嶋哲也・室町英治 “ホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドの高压合成Ⅲ” 日本物理学会 2009年秋季大会 2011年3月26日 新潟大学

(2) 川嶋哲也・室町英治 “ホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドの高压合成Ⅱ” 日本物理学会第65回年次大会 2010年3月20日 岡山大学

(3) 川嶋哲也・室町英治 “ホウ素ドーブ超伝導ダイヤモンドの高压合成” 日本物理学会 2009年秋季大会 2009年9月25日 熊本大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川嶋 哲也 (KAWASHIMA TETSUYA)  
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導  
材料センター・主任研究員  
研究者番号：00354308

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし